

PAT-NO: JP411012734A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11012734 A
TITLE: THIN METALLIC FILM, AND OPTICAL RECORDING MEDIUM USING SAME
PUBN-DATE: January 19, 1999

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FUKUDA, SHIN	
ISHIGURO, NOBUYUKI	
SADAMOTO, MITSURU	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI CHEM INC N/A	

APPL-NO: JP09163009

APPL-DATE: June 19, 1997

INT-CL (IPC): C23C014/58 , C23C014/14 , G11B007/24 , G11B007/26

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain, at low cost, an excellent optical recording medium similar to that obtained by using gold as a light-reflecting layer by forming a thin film of an Ag-Cu alloy of specific composition on a transparent substrate, heating it up to specific temp. in an oxidizing atmosphere, and allowing it to color into golden color.

SOLUTION: A light-absorbing layer 20, containing organic pigment such as phthalocyanine type pigment, is formed on a transparent substrate 10 of polycarbonate, etc. Subsequently, a thin Ag-Cu alloy film is formed by a D.C. magnetron sputtering method by using, as a target, an Ag-Cu alloy having a composition which consists of 20-90 pts.wt. Ag and 10-80 pts.wt. Cu and in which the total amount of Ag and Cu is regulated to ≥ 70 pts.wt. After heating treatment is applied to it up to 70-150°C in an oxidizing atmosphere such as air to color it into golden color and form a light-reflecting layer 30 composed of a thin metallic film, a protective layer 40 of acrylic ultraviolet-setting resin, etc., is further formed on it in succession. By this method, the optical recording medium excellent in design characteristic and reliability, similar to that in the case where gold is used as a light-reflecting layer, can be obtained at a low cost.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12734

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F.I.
C 2 3 C 14/58		C 2 3 C 14/58 A
14/14		14/14 D
G 1 1 B 7/24	5 3 8	G 1 1 B 7/24 5 3 8 E
7/26	5 0 1	7/26 5 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-163009

(22) 出願日 平成9年(1997) 6月19日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 石黒 信行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 貞本 満

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 金属薄膜ならびにそれを用いた光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 銀と銅とを主体とする合金薄膜であり、その表面を酸化処理することにより黄金色に発色せしめた金属薄膜およびそれを光反射層に用いた光記録媒体。

【効果】 黄金色を呈する金属薄膜とそれを用いた意匠性および信頼性に優れた光記録媒体が低コストで提供される。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 銀と銅とを主体とする合金薄膜であり、その表面を酸化処理することにより黄金色に発色せしめた金属薄膜。

【請求項2】 合金薄膜が、銀を20～90重量部含有し、かつ、銅を10～80重量部含有し、かつ、銀と銅との含有量の合計が70重量部以上である請求項1に記載の金属薄膜。

【請求項3】 酸化処理が酸化雰囲気における70℃以上、150℃以下での加熱処理である請求項1又は2に記載の金属薄膜。

【請求項4】 透明基板上に、少なくとも有機色素を含有する光吸収層、請求項1～3のいずれかに記載の金属薄膜からなる光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属薄膜に関し、さらに詳しくは酸化処理により黄金色に発色した金属薄膜に関し、また、該金属薄膜を用いた、コンパクトディスク互換で書き込み可能な、意匠性、信頼性に優れた安価な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】コンパクトディスクで代表される光記録媒体は、記録容量が大きく、ソフトウェアパッケージとしての生産性が高いことから、従来、オーディオソフト、コンピューターソフト、電子出版の媒体として広く用いられている。従来のコンパクトディスクで代表されるような読みだし専用の光記録媒体を作製するには、その透明基板上に記録を転写するための金型が必要である。しかしながら、その金型を作製するコストが高いために、数百枚程度のディスク作製に際してはディスク一枚当たりのコストが相当高くなってしまふ。

【0003】この問題を解決するために、金型を介して記録ディスクの作製を行うのではなく、ディスクに直接記録することのできる記録可能領域を備える光記録媒体、即ち、コンパクトディスクレコーダブル（以下、CD-R）等として知られるレーザー光による記録可能な光記録媒体が開発されている。以下、CD-Rを例として説明を行う。CD-Rは記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクと同等な反射率を有するので、情報を記録可能であるとともに、再生専用コンパクトディスクプレーヤーや読みだし専用コンパクトディスクドライブにより再生、読みだし可能であるという特徴を持つ。通常、CD-Rで代表されるような記録可能な光記録媒体は、透明基板上に、有機色素からなる光吸収層、金属からなる光反射層、および紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次積層することにより作製される。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】既に実用化、市販され

ているCD-Rにおいては、読み出し用の780nmの波長のレーザー光に対する65%以上の高反射率を得ること、ならびに、光反射層のマイグレーションや化学反応による反射率の低下を防止するために、光反射層として安定性を有する金および金を主成分とした合金が使用されている。しかし、金は比較的高価であるために製造コスト削減を行う上での障害となっている。また、製造コスト削減のために、金と同等な反射率を有すアルミニウムおよびこれを主成分とする合金を光反射層として用いた場合には、マイグレーションや化学反応による反射率の低下やエラーの増加などのディスク特性の経時変化を生じやすいため、長期の保存に耐え得るような高信頼性のCD-Rの作製は困難であった。また、銀を用いた場合には、金属色になるため、見栄え等の金の意匠性が失われてしまうという欠点があった。さらに、耐食性向上のためにステンレス鋼などのような耐食性の合金を用いることが提案されているが、これらの多くは耐食性を発揮するために必要な添加成分が多量となるために、合金の反射率が低くなってしまふ。また、このような合金の防食機構は、合金の表面に不動態皮膜が形成されることによるものであるため、反射膜として用いた場合、反射率の低下は避けられなかった。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題を解決するために、鋭意検討を重ねたところ、特定の合金系の薄膜の表面を酸化処理することにより、黄金色の意匠性に優れた金属薄膜が得られ、さらに、該金属薄膜を光反射層として用いることにより、高い安定性を有する金を光反射層として用いた光記録媒体と同等の意匠性と信頼性を保持しつつ、金より安価な光記録媒体が得られることを見だし本発明に到達したのである。

【0006】すなわち、本発明は、（1） 銀と銅とを主体とする合金薄膜であり、その表面を酸化処理することにより黄金色に発色せしめた金属薄膜、（2） 合金薄膜が、銀を20～90重量部含有し、かつ、銅を10～80重量部含有し、かつ、銀と銅との含有量の合計が70重量部以上である（1）に記載の金属薄膜、（3） 酸化処理が酸化雰囲気における70℃以上、150℃以下での加熱処理である（1）又は（2）に記載の金属薄膜、（4） 透明基板上に、少なくとも有機色素を含有する光吸収層、（1）～（3）のいずれかに記載の金属薄膜からなる光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の金属薄膜は、銀と銅を主体とする合金薄膜の表面を酸化処理することにより黄金色に発色せしめたものである。

【0008】合金薄膜は、銀を20～90重量部含有し、かつ、銅を10～80重量部含有し、かつ、銀と銅との含有量の合計が70重量部以上である金属薄膜であ

ることが好ましい。銀の含有量が少なすぎると反射率が低下し、また、反射色が赤色になり、意匠性に劣る膜になってしまう。一方、銀が多すぎると、反射率の高いものの通常の金属色の反射になり、これもまた意匠性に劣るものになってしまう。銅の含有量は銀のそれと相補的な関係にあり、多すぎる場合には反射色が赤色になり、また、少なすぎると金属色になってしまう。合金中の銀と銅の含有量は70重量部以上が好ましい。少なすぎると反射率が低下するので黄金色を呈するものの、光記録媒体には好適ではなくなってしまう。該合金薄膜に銀と銅以外に添加可能な金属としては、金、白金、パラジウム等の貴金属が挙げられる。その場合には、純金を用いる場合に比べると安価にはなるが、コスト低減という観点ではマイナスになってしまう点に注意しなければならない。その他の金属としては、ニッケル、亜鉛、錫、コバルト、アルミニウム、タングステン、チタン、マンガ、バナジウム、モリブデン、アンチモン等を挙げることができるが、色の微妙な調整から、亜鉛、ニッケル、錫、チタンが好適に用いられる。

【0009】合金薄膜の形成方法は、スパッタリング法、真空蒸着法により形成され、50～200nmの膜厚の多結晶膜もしくは非晶質膜とするのが好適である。合金のスパッタリング法による形成においては、ターゲットに合金を用いてスパッタすることもできるし、コストバツ法で、複数のターゲットから別々にスパッタすることもできる。一般にターゲットの組成と成膜された膜の組成は、偏析、選択スパッタリング、計測機器上の誤差等の原因により必ずしも完全に一致しないが、ターゲットの組成と膜の組成に生じる差は本発明に大きな影響を与えるものではない。

【0010】本発明では、黄金色を出すために表面の酸化処理を行う。ここでいう表面とは合金薄膜の表面であり、該薄膜が樹脂等で覆われた場合等、樹脂との界面を持つ場合、樹脂と薄膜の界面において薄膜表面が酸化すればよいのである。本発明でいう表面の酸化処理とは、最も簡単には酸化雰囲気における加熱処理である。酸化雰囲気とは、酸素や水蒸気を含んだ気体中に上記薄膜を暴露する。具体的な条件を例示すれば、例えば、大気中で100℃で1時間加熱すればよい。加熱処理の条件としては、該薄膜が黄金色に発色するようにすれば特に制限はないが、工業的観点から、70℃～150℃で、1時間～24時間程度加熱すればよい。加熱温度が高くなれば、加熱時間は短くてすむのである。加熱温度が低すぎると発色させるのに時間がかかりすぎ、実用的ではない。ここで重要なことは、150℃以下の加熱で表面が黄金色に転化することである。光記録媒体には、通常高分子基板を用いるので高温での加熱処理はできない。本発明の合金組成を用いることで黄金色の発色を低温で起こすことが可能であり、かつ、一度発色するとその後の色の变化は殆ど起きないのである。酸化処理としては、

上記方法以外に大気中で紫外線光に暴露する方法、オゾンに暴露する方法等が挙げられる。なお、前記した該薄膜が樹脂等で覆われた場合等でも、該薄膜が形成されている基体には酸素や水蒸気を含んだ気体が含まれているため、該薄膜は、樹脂等で覆われていない場合と同様に酸化雰囲気中で暴露されていることになる。

【0011】金属薄膜の黄金色は目視でまず判定し、さらに、必要に応じて、JIS8729に準じた方法で色度を測定することにより評価することができる。黄金色の範囲として $a^* = -1 \sim 9$ 、 $b^* = 30 \sim 50$ を目安とした。また、金属薄膜自体の反射率としては80%以上が好ましい。

【0012】本発明の光記録媒体は、前記した金属薄膜を光反射層として使用する。本発明の光記録媒体の構成を示す断面図を図1に示す。透明基板10上に有機色素を含有する光吸収層20、本発明の金属薄膜からなる光反射層30および保護層40を順次積層する。

【0013】本発明で用いる透明基板の材質としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶質ポリオレフィン等のプラスチック、あるいはガラスのように可視光に対する光透過率の高い材料を好適に用いることができる。これらの透明基板は、通常、厚み1～2mm程度で、同心円状あるいは螺旋状に案内溝を形成したものが用いられる。

【0014】光吸収層の材質としては、有機色素であるフタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、スクアリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン色素、アントラキノン系色素、含金属アゾ系色素、ジチオール金属錯体系色素、インドアニリン金属錯体色素、分子間型CT色素、アゾ系色素等が好適であり、これらの色素を単独あるいは、2種類以上を混合して用いる。通常は、これらの色素材料に、劣化防止剤、バインダー等を添加して用いられることは当業者の理解するところである。フタロシアニン系色素の具体例としては、例えば、特開平3-62877号公報、特開平3-141582号公報、特開平3-215466号公報に記載されている色素が挙げられる。有機色素を含有する光吸収層の形成方法としては、有機色素を有機溶媒に溶解し、透明基板上に直接あるいは他の層を介してスピンコートする方法を好適に用いることができる。光吸収層の膜厚は、記録に用いるレーザー光などの記録光のパワーに対する記録感度の性能係数を考慮して、使用する波長、反射層の光学定数、光吸収層の材質に応じて適宜選択されることは当業者の容易に理解するところであり、通常は、10nm～5μmである。光吸収層の膜厚は、スピンコートにおいては有機色素を有機溶媒に溶解した液の濃度やスピンコート時の回転数等を適宜変更することにより、また、蒸着法を用いる場合には蒸着時間や蒸着時のパワーを適宜変更することにより容易に調整可能であることは、当

業者の理解するところである。また、光吸収層は、透明基板の片面に設けても両面に設けても良い。

【0015】光反射層には、前記した銀と銅とを主体とする合金薄膜の表面を酸化処理することにより黄金色に発色せしめた金属薄膜を用いる。さらに必要に応じて、光反射層の表面に対してベンゾイミダゾール系化合物で表面処理を行ってもよい。

【0016】光反射層上に形成する保護層としては、アクリル系の紫外線硬化樹脂等の硬質性の材料を用いることが好ましい。通常、光反射層上に直接または他の層を介してスピンコート法により厚み2~20 μ mで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。

【0017】上記の方法により形成した金属薄膜の原子組成は、蛍光X線分析法、オージェ電子分光法(AES)、誘導結合プラズマ法(ICP)、ラザフォード後方散乱法(RBS)等により測定できる。また、これらの層構成および膜厚は、オージェ電子分光の深さ方向観察、透過型電子顕微鏡による断面観察等により測定できる。また膜厚は、成膜条件と成膜速度の関係をあらかじめ明らかにした上で成膜を行うことや水晶振動子等を用いた成膜中の膜厚モニタリングにより、制御される。表面の酸化状態はオージェ電子分光法やX線光電子分光法(XPS)で評価できる。光記録媒体になった場合には、断面を出して透過型電子顕微鏡による断面観察が酸化状態に関する情報を提供する

【0018】

【実施例】以下に、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない範囲で、以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例1>銀90重量部、銅10重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製した。薄膜の色は金属色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、黄金色に発色した。

【0019】<実施例2>銀60重量部、銅40重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ

法で作製した。薄膜の色は金属色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、黄金色に発色した。

【0020】<実施例3>銀30重量部、銅70重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に、膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製した。薄膜の色は金属色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、黄金色に発色した。

10 【0021】<実施例4>銀20重量部、銅60重量部、亜鉛20重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製した。薄膜の色は金属色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、黄金色に発色した。

20 【0022】<比較例1>銀95重量部、銅5重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製した。薄膜の色は金属色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、金属色のままであった。

【0023】<比較例2>銀10重量部、銅90重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製した。薄膜の色は赤色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、赤色のままであった。

【0024】<比較例3>銀10重量部、銅50重量部、亜鉛40重量部の合金ターゲットを用いて、ポリカーボネート基板上に膜厚120nmの合金薄膜を直流マグネトロンスパッタ法で作製した。薄膜の色は金属色であった。この試料を大気中で1時間100℃で加熱したところ、黄金色に発色した。以上、実施例1~4、比較例1~3の結果を表1に示す。なお、a*、b*は、JIS8729に準じて測定した。

【0025】

【表1】

表1

	a*	b*	色 (目視)	反射率 (波長780nm)	実用上 の判定
実施例1	1. 2	33. 5	黄金色	89%	○
実施例2	5. 1	38. 2	黄金色	86%	○
実施例3	8. 3	45. 6	黄金色	85%	○
実施例4	6. 3	39. 8	黄金色	83%	○
比較例1	1. 4	25. 6	銀色	88%	×
比較例2	12. 4	23. 3	銅色	85%	×
比較例3	4. 5	35. 3	黄金色	76%	×

【0026】表1より、本発明により、意匠性のある黄金色を有し、さらに、反射率の高い金属薄膜を得ることができることがわかる。

【0027】＜実施例5＞透明基板として記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。光吸収層には、フタロシアニン系色素、すなわち、フタロシアニンを構成する4つのベンゼン環のそれぞれのα位に1つの1-イソプロピル-イソアミルオキシ基を有するPd・フタロシアニンの3.5重量%ジメチルシクロヘキサン溶液を、案内溝をもつポリカーボネート樹脂基板（直径120mmφ、厚さ1.2mmの円盤）に2000rpmでスピンコートし、70℃で2時間乾燥して100nmの膜厚の光吸収層を形成した。

【0028】さらに、この光吸収層上に、スパッタリング法により銀50重量部、銅50重量部の合金ターゲットを用いて、膜厚120nmの合金薄膜からなる光反射層を形成した後、大気中で90℃、60分加熱した。この光反射層の組成を蛍光X線により分析したところ、銀48重量部、銅52重量部であった。さらに、この光反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17（大日本インキ化学工業製）をスピンコートした後、紫外線を照射して厚さ6μmの保護層を形成し、光記録媒体を作製した。保護層の上からみると黄金色を呈し、意匠性の優れたもの*

20*が得られた。

【0029】この光記録媒体を780nm半導体レーザーヘッドを搭載したフィリップス社製ライター（CDD-521）を用いて、線速度2.8m/s、レーザーパワー9.5mWでEFM信号を記録した。得られた光記録媒体について、温度85℃、湿度85%の条件で500時間の高温高湿試験を行い、また、5sun（500mW/cm²）の光照射試験を60℃で100時間行い、試験前後での反射率およびC1エラーの変化を測定した。

30 【0030】＜実施例6＞スパッタリング法により銀30重量部、銅50重量部、亜鉛20重量部の合金ターゲットを用いて、膜厚120nmの合金薄膜からなる光反射層を形成し、さらに、この光反射層の上に紫外線硬化樹脂SD-17（大日本インキ化学工業製）をスピンコートした後、紫外線を照射して厚さ6μmの保護層を形成し、光記録媒体を作製した。紫外線を照射した後に、大気中で80℃、120分加熱した以外は、実施例5と同様に光記録媒体を作製した。この場合にも、反射色が黄金色に発色し、意匠性の優れた光記録媒体となった。実施例5と同様の評価を行った。上記、実施例5、6の結果を表2にまとめた。

40 【0031】

【表2】

表2

	反射率			C1エラー		
	試験前	高温高湿 試験	光照射 試験	試験前	高温高湿 試験	光照射 試験
実施例5	71	68	69	3	17	11
実施例6	73	71	70	4	12	14

【0032】表2から、本発明の光記録媒体は、高温高湿試験後においても、光照射試験後においても、わずかな反射率の低下とわずかのC1エラーの増加が見られただけであった。このように、本発明の金属薄膜を用いることにより、意匠性に優れ、信頼性にも十分に優れた光記録媒体を得ることができることが明らかである。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、金を光反射層として場合と同等の意匠性ならびに信頼性に優れた光記録媒体が*

低コストで製造可能となるために、工業上極めて有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光記録媒体の構成を示す断面図

【符号の説明】

10 透明基板

20 有機色素を含有する光吸収層

30 金属薄膜からなる光反射層

40 保護層

【図1】

